

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

優先権主張

国名 英 国
出願日 1970年4月22日

(2000A) 許 願

昭和46年4月22日

特許庁出願 佐々木 学

1. 発明の名前

ポリエスチル 酸の製造法

2. 発明者

住所 英国ヨークシャー州ハロゲート、バーン・リバ・42番
ブリッジ、スプリング・レイン 43番、
"ベックフィールド"
氏名 ジェームス・アンガス・クイルソン・レイ
住所 英国チエシャー州ターボレイ
テヤーナル・ドライブ 40番
氏名 ピーター・フレデリック・ジャクソン

3. 特許出願人

住所 英国ロンドン市エス・ダブリュー・1区
ミルバンク、イムペリアル・ケミカル・ペクス
(番)021
名前(961) イムペリアル・ケミカル・インダストリーズ
リミテッド
代表者 エイ・エイ・ミース
国名 英 国

4. 代理人

住所 〒107-0001 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
電話 03(556)6011(大代)8
氏名 (2770) 井田士郎
内 三
(外2名)

16 P25770

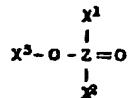
特許請求

1. [発明の名前]

・ポリエスチル酸の製造法

2. [特許請求の範囲]

(1)芳香族ジカルボン酸のジアルキルエスチルと
2種アルコールとを含む混合物のエスチル交換反
応をより(2)生成した芳香族ジカルボン酸のビス
(2種アルコール)エスチルのその性に就く重複
合反応による2段階であつて、該2段反応はいず
れも酸化物を含めて耐酸性アミオンを含有する金
属塩と式



(式中、 X^1 は-Rまたは-OR、 X^2 はR、 X^3 はR
またはRであり、Rは1個の炭化水素基または炭

②特願昭46-25770 ①特開昭46-5395

④公開昭46(1971)1129

審査請求 無

⑨日本国特許庁

⑩公開特許公報

序内整理番号 ⑪日本分類

6437 45	26 D6
6417 43	16 C61
6417 43	16 C613

化水素基の酸強弱等体であつて、Zはアより大き
な原子番号をもつ第VIA族の元素である)の化合
物との混合物からなる触媒系の存在下で行われる、
高分子ポリエスチル酸の2段製造方法。

3. [発明の詳細を説明]

本発明は芳香族ジカルボン酸類および2種アル
コール酸の高分子ポリエスチル酸の製造に関する
ものである。

芳香族ジカルボン酸類および2種アルコール酸
の高分子ポリエスチル酸は、物理的および化学的
性質の優ましい融合をもつたフィルム、繊維
等および成形品等に使えることができる有用な熱
可塑性材料であることが知られている。そのよう
なポリエスチル酸の例としては、例えば、テレフ
タル酸または1,2-ジ(アカルバキシフェノキ

(1)

(2)

シ)エタンとエチレンアリコールまたはブタン-1,4-ジオールまたは1,4-ジヒドロイソブチルシクロヘキサンから製造されるポリエステル樹がある。これらポリエステル樹の製造のために多種の方法が考案されたが、しかし一般にこれらの方は、芳香族ジカルボン酸のビス(2価アルコール)エステルの生成およびこの中間物の高分子ポリエステルへの直結合を経て進行し、その開栓圧下溶融状態で加熱することにより2価アルコールの消失をともなう。該ビスエステルは通常芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと2価アルコールとの反応(一般にエステル交換反応と呼ばれる)により生成される。

該エステル交換方法および直結合による高分子ポリエステルへの直交換の両方とも、一般に金属

(3)

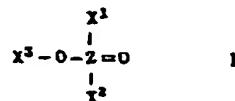
特開昭46-5395 (4)
鋼またはそれらの合金体である触媒の使用により促進することができる。大抵のあたりの方では、ニステル交換と直結合に対し異つた触媒が使用されている。本発明者は本発明に従つて、初めの該エステル交換反応に対しておよびその後に続く直結合に対して單一の触媒を使用する方法を提供する。

通常、直結合可能な材料は、実質上單ら1種またはそれ以上の芳香族ジカルボン酸のビス(2価アルコール)エステル樹からなることが好ましい。しかしながら少量の他の直結合可能な材料の存在は、所望ならば、例えば染色性を改善するために、許容されるであろう。通常、該直結合可能な化合物の少なくとも0.5モル、好ましくは少なくとも0.5モルまたは芳香族ジカルボン酸

(4)

のビス(2価アルコール)エステルからなることが好ましい。

本発明によれば、(i)芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルと2価アルコールとを含む混合物のエステル交換および(ii)生成した該芳香族ジカルボン酸の該ビス(2価アルコール)エステルのその後に続く直結合による高分子ポリエステル樹製造の2段法において、該2段反応は両方とも、酸化物を含めて弱酸性アニオンを含有する金属塩と式1



(式1中、 X^1 は-Rまたは-OR、 X^2 はRで X^3 はRまたはR'であり、Rは1価の炭化水素基または炭化水素基の置換基である)の化合物との

(5)

混合物からなる触媒系の存在下で行なわれる。

Rの好ましい例は、アルキルジシクロアルキルを含む場合のアルキル、アルカリル基である。好ましくはRは、例えばメチル、エチル、プロピル異性体、ブチル異性体、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチルおよびベンジルにおけるように1~8個の炭素原子をもつ。しかしながら、Rは8個以下の炭素原子を含むことが好ましい一方、Rに例えればデシル、ドデシルおよびナフテルにおけるように8個より多い炭素原子が存在することが許されないわけではない。Rに含ける水素原子の1個またはそれ以上が、所望ならば、他の1個の酸素の原子または基、例えばヘライド、-NR₂R'、-NO₂、-COOR'、-COOR'、-OR'、-SO₂OR'または-OSO₂R' (この場合R'および

(6)

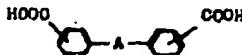
R⁰のかのしのは水素または、例えば1~6個の炭素原子をもつ1個の炭化水素基である)によつて置換されていてもよい。もし該酸が該置換可能基を結合物と反応することを避けなければならなければ、該酸の置換された基(たとえあつても)にはフエレビチノフ水素がないことが好ましい。Zは7より大きな原子番号をもつ第VIB族元素である。好ましくはZは水素または、程度は劣るが、硫素であるが、しかし第VIB族の酸または酸よりも重い元素の使用も許されないわけではない。

非常に適当な側鎖化合物は、該酸のアルキル酸(同一または異ついていてもよい)が1~6個、好ましくは1または2個の炭素原子を含むジアルキルアルキル酸ジカルボン酸エステル類である。ジメチル

(1) (2)

本発明に従つて、これらの酸素を、主として主に完全に芳香族ジカルボン酸類のビス(2個アルキル)エステル類からなる置換可能基を結合物の高分子ポリマーの製造を促進するために使用することができる。

本発明は特にポリエステル酸の製造に応用することができ、その場合該ジカルボン酸は少なくとも80モル%テレフタル酸であるが他の芳香族酸類もまた使用することができる。他の芳香族ジカルボン酸類の例は、イソフタル酸および例えは式



(式Ⅱ中、Aは直鎖脂肪または反応条件下では不活性である2個の原子もしくは基である)によつて表わされる二級ジカルボン酸類を含む。

(3)

特開昭45-5395 (4)

カルボン酸エステルが 好ましい。

該金属酸類における好ましい金属酸は、亜鉛(Zn^{2+})、マンガン(Mn^{2+} または Mn^{3+})、ランタン(La^{3+})、カルシウム(Ca^{2+})、カドミウム(Cd^{2+})およびアルミニウム(Al^{3+})である。

好ましい酸は、有機酸またはアセチルアセトンのようなエノール化できるターキッシュ酸のアミン類を含む。酢酸亜鉛のような直鎖の脂肪酸塩酸が特に好ましい。

本発明者らは特に、脂肪酸とジメチルメタル酸との組合せは、該酸の各成分が極めてある芳香族ジカルボン酸のジアルキルエステルの0.05質量%より少ない程度で、該反応に酸触作用をもたらすことができる、揮発が高くかつ実質の低いポリエステル酸を与えることを発見した。

(4)

使用できる2個アルコール類の例としては、カルボリメタレンジオール類、特に構造式 $HO(CH_2)_xOH$ (式中、xは2~10)をもつアリコール類、分枝脂肪ジオール類例えは高5~トリメチルヘキサン-1,6-ジオールおよびオクベンチルグリコール、ならびに構造式ジオール類例えは1,4-ジ(ヒドロキシメチル)シクロヘキサンおよび2,2,4,4-テトラメチルシクロブテン-1,3-ジオールがある。エチレンジオール類およびブタンジオールが好ましく、特に前者が好ましい。

使用される酸類の量は、テレフタル酸ジメチルエステルの量(または、もし他の酸類が用いられるならば、その当量)に対する合算量の量をもとに計算すると、0.0001~1%の範囲内、

(5) (6)

好ましくは0.005~0.2%である。添加される第VII族化合物の量は好ましくは該金属塩とのモル比で1:1~2:1である。

該助触をこれらの濃度で使用すると迅速な反応を達成することができる。さらに、本発明の多段の助触を使用した場合の溶融ポリエスチルの透明度は、例えば酢酸金剛塩ののみおよび金属塩化合物を組み合ったあたりの助触系を使用する多段の方法から得られた高分子量ポリエスチル製の透明度よりも良好であることが確認された。所望ならばさらに大量の該助触を使用できるが、得られる反応速度にかかる何らかのそれ以上の利益は該ポリエスチル生成品にかかる変色により相殺されるとかもしれない。

あたりの反応条件を、該ビスクリコールエ

特開昭46-5395 (6)

ステルまたはオリゴマーの製造および該ビスクリコールエスチルまたはオリゴマーのその後に続く重結合のために用いてもよく、また複数の他の付加剤を、例えば触消し、安定化、顔料着色および/または該高分子量ポリエスチル生成品をさらに安定するためには、該複数の反応の前、中または後で含まれてもよい。

本発明をつきの実施例によりさらに具体的に説明するが、実施例中「色」はすべて「重量部」を表わす。

角度(レ)および黄度(イ)は、ザ・マニュファクチャラーズ・エンジニアリング・アンド・エクイップメント・コーポレーションにより製作された機分色計"カラーマスター(Colormaster)"を用いて決定した。

実施例 1

重合装置は、真空切換口、油注入入口、かくはん棒、反応材料を仕込むための設備および揮発性副生物を除去するための設備をもつた金属製重合槽からなつたものである。

装置内に窒素ガスを導入して実験のすべての空気を除き、ついで窒素ガスのふん団気のもと100部のアレフタル酸ジメチル、71部のエチレンジリコール、0.015部の酢酸二水塩および0.017部のジメチルメチル鉄酸エスチルを仕込んだ。該化合物を200℃に加熱し、ジメタノンの蒸留が止まるまで同温度に保持した。所要時間はほぼ1時間20分であつた。ついで15部の二氧化チタンを添加し、温度を280℃に昇温した。それから該容器内の圧力を30分間以上を保して

0.5mHgの真空圧力に減圧し、加熱を280℃で1時間続けた。白色の重合反応生成物は、8.0%のポリマーを100部のロータロフエノールに溶した溶液につき25℃で測定された結果によると16.26の相対粘度をもつていた。厚さ=806。黄度=17。

実施例 2

実施例1の方法を繰り返したが、しかし酢酸亜鉛を0.037部の酢酸マンガン四水塩に代えまたジメチルメチル鉄酸エスチルの使用量を0.030部に増加した。0.5mHgの真空圧力のもと280℃での加熱を1時間15分間行なつた。白色の重合反応生成物は、8.0%のポリマーを100部のロータロフエノールに溶した溶液につき25℃で測定された結果によると16.65の相対粘度を

もつてた。厚さ=8.03。貪度=2.0。

実験例 5

実験例1の方法を繰り返したが、しかし酢酸鉄の量を0.028gに増加したジメチルメチル酸鉄エスチルを0.017gのジエチルエチル酸鉄エスチルに代えた。0.5mH₂絶対圧力のもと280℃での加熱を49分間行なつた。白色の混合反応生成物は、8.01gのポリマーを100mLのロータロフエノーメに溶した溶液につき25℃で測定された結果によると14.65の相対粘度をもつてた。厚さ=8.03。貪度=2.0。

実験例 4-22

本発明による組みの触媒を試験するため、つきの測定の方法を用いた。

エスチル交換は有効な遮断器をもつたガラス管

管内を行つた。テレフタル酸ジメチルおよびエチレンクリコールを底のふん団気のもとで放電器に接触器とともに480:582:0.01-0.4gの比率で仕込んだ。該化合物を200℃に加熱し、ジメタノールの蒸発が止るまで同温度に保持した。所要時間はほぼ2時間であつた。

2つの一級重合方法を用いた。方法Aにおいては、反応物の液面以下に使をきした底注入入口をもと、該底注入によりかくはんを行なうガラス重合容器を用いた。真空切換口および開閉性材料のための反応装置の設備もつた。

方法Bにおいては、二重らせん金属かくはん器をもとえステンレススチール製カートリーブを用いた。該ビス(エチレンクリコール)エスチルを該重合容器に仕込んだ。

実験例 4-23

A、B両方法において、2.4gの二酸化チタンを、ついでもしづや消しポリマーが所要ならば、この量用て加えた。それから温度を280℃に昇温した。該容器内の圧力をついて30分間以上を要して0.5mH₂絶対圧力に復元し、また加熱を終ガラス管では285℃で3時間または該ステール管では1.5時間続けた。該化合物反応生成物をアルキナオストローラーの上へ押出し、該有粘度(η_{sp}/c)をさびにしあとびY值(二酸化チタンを加えなかつた場合)を測定した。

該有粘度は、0.タロルフエノールに溶した1g溶液にて25℃で測定された相対粘度から決定した。

略号: Me=メチル, Et=エチル, iPr=イソプロピル, Ph=フェニル, Ac=アセテート, Acac=アセ

タルアセトキート。

実験例 4-9

1gのポリマーを方法Aにより0.015重量% (テレフタル酸ジメチルに基づく)の酢酸鉄二水塩と、既の該化合物で測定した。結果を次にまとめる。

実験例 番	触 化 合 物	重 量 1モル当 りのE值	I V	L	Y
4	Me ₂ (Ph)P(O)OMe	2	0.48	85	9
5	Me ₂ (Ph)P(O)OMe	1	0.46	86	5
6	Me ₂ (Ph)P(O)OH	2	0.55	80	12
7	Me ₂ (Ph)P(O)OH	1	0.55	78	14
8	Me ₂ P(O)OH	2	0.55	78	15
9	Me ₂ P(O)OH	1	0.57	84	0

実験例 10-34

1gのポリマーを方法Aを用い0.025重量%。

実験例 10-35

(テレフタル酸ジメチルに基づく)の酢酸マンガンと、様々な鉱化合物で製造した。結果を次表にまとめる。

実験番号	鉱化合物	ヘキサンモル当り銀のモル数	IV	L	Y
10	$(EtO)_2P(O)Mo$	2	0.56	89	12
11	$(iPrO)_2P(O)Mo$	1	0.48	81	21
12	$Mo(Pn)P(O)OMo$	2	0.45	84	8
13	$Mo(Pn)P(O)OMo$	1	0.56	86	12
14	$Mo_2P(O)OH$	1	0.55	86	13

実験例 14-12

1組のポリマー銀を方法Bを用い0.015重量% (テレフタル酸ジメチルに基づく)の酢酸マンガニン水塩と、様々な鉱化合物で製造した。結果を次表にまとめる。

48
50

実験番号	鉱化合物	金属化合物	DMTC ヘキサンモル当り銀のモル数	金属1モル当り銀のモル数	E.I. (エコロジカル インデックス)	IV
20	$Mo_2P(O)OH$	$Ac(AcO)_3$	0.036	3	1080	0.72
21	$(EtO)_2P(O)Et$	$La(AcO)_3$	0.022	3	120	0.73
22	-	$Od(AcO)_2H_2O$	0.023	2	150	0.80

実験例 23

ポリマーを方法Aを用い0.015重量% (テレフタル酸ジメチルに基づく)の酢酸マンガニン水塩と、酢酸銀1モル当り2モルの酢酸ジメチルで製造した。0.72の固有吸光度をもつ白色ポリマーを得た。

著作権人 インペリアル・ケミカル・インダストリーズ・リミテッド

代理人 助理士 岩田 三

代理人 助理士 佐永 光

代理人 助理士 宮崎 貴次

昭45-5395 (1)

実験番号	鉱化合物	銀1モル当り 銀のモル数	IV	色
15	$Mo_2P(O)OH$	1	0.77	白
16	$Pb_2P(O)OH$	2	0.76	-
17	$(EtO)_2P(O)Et$	2	0.76	-
18	$(EtO)_2P(OCH_2Pb$	2	0.70	-
19	$MoPbP(O)ONa$	2*	0.62	-

* 0.0055% 銀化亜鉛により代えられた鉱銀

実験例 20-22

1組のポリマー銀を方法Bを用い様々な金属化合物と、様々な鉱化合物で製造した。エチル交換を完了するに要する時間は、しかしながら、変化した、そして該時間を下表に示す。すべての場合、0.5%の二酸化チタンをつや消し剤として加えた。

49
50

4. 代理人

住所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビル204号室

氏名 (6253) 助理士 佐永光

住所同上

氏名 (4804) 助理士 宮崎貴次

5. 紙材青写真の日数

(1) 委任状及証文 各1通

(2) 提先査証明書及証文 各1通(追つて複光)

(3) 男綱合 1通

平 総 關 正 司

特開 昭48-5395 の

昭和48年7月22日

特許庁長官 井 土 武 久

1. 事件の表記

昭和48年特許第5395号

2. 係明の名稱

ボリエスチル類の製造法

3. 修正をする者

事件との關係 出願人

住所

(イ) イムペリアル・ケミカル・インダストリーズ・リミテッド

4. 代理人

住所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビルC 604室

氏名(イニシャル) 弁理士 渡 浩 三

5. 修正の対象

6. 修正の内容

明細書中下記の箇所を修正する

頁	行	原文	訂正文
8	11	樹脂類	樹脂エスチル
12	より	付加物	添加物
13	9	酢酸二水和物	酢酸二水和物
14	9	四水塩	四水和物
17	8	改修有	固有
18	5	二水塩	二水和物
19	下から2	二水塩	二水和物
21	下から8	二水塩	二水和物

以 上

明細書ハ(元の主張と修正箇所) 修正
印

6. 修正の内容

別紙の通り

英 国 特 許 局

ロンドン店サウサンプトン
ビルディングス 25番

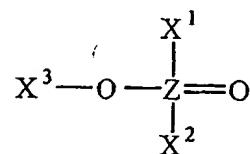
1907年の特許及び意匠法第62条第5項の規定に基づき
特許省により公財検査院長官に代つて証明書に署名し、そ
れを発行することを認められた事務官として下記の名の者は、
監付署名は1970年4月22日イムペリアル・ケミカル・
インダストリーズ・リミテッドによりをされた1970年第
19286号の特許出願と共に支出された仮明細書の真の不
適であることをここに証明します。

1971年6月10日確認す。

ジー・エルナー (署名)

Claim:

A 2-stage process for producing high-molecular polyesters by (1) ester-exchange reaction of a mixture containing a dialkyl ester of an aromatic dicarboxylic acid and a divalent alcohol and (2) the subsequent polycondensation reaction of the formed bis(divalent alcohol) ester of the aromatic dicarboxylic acid, wherein the 2-stage reactions are carried out in the presence of a catalyst consisting of a mixture of a weakly acidic anion-containing metal salt including an oxide thereof and a compound represented by the formula:



wherein X^1 is $-R$ or $-OR$, X^2 is R , X^3 is H or R , and R is a monovalent hydrocarbon group or a substituted derivative of the hydrocarbon group, and Z is an element in the group V8 having a larger atomic number than 7.

Examples 20-22

Polymers of examples 20-22 were synthesized by using metal catalysts and phosphorus compounds. Time for completion of the trans-esterification of each example was varied with each other and the time was listed in Table below. In each example, 0.5% of titanium dioxide was added as matting agent.

Example No.	phosphorus compound	metal compound based on DMT (%)	amount of metal compound based on DMT (%)	moles of phosphorus compound per 1 mol of metal compound	E.I.(time of trans-esterification) (min)	IV	
20	Me ₂ P(O)OH	Al(acac) ₃	0.036	3	1080	0.72	
21	(EtO) ₂ P(O)Et	La(Ac) ₃	0.022	3	120	0.73	
22	(EtO) ₂ P(O)Et	Cd(Ac) ₂ 2H ₂ O	0.023	2	150	0.80	